

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Nozomu SUGO et al

SERIAL NO.: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: ACTIVATED CARBON, PROCESS FOR PRODUCING
THE SAME, POLARIZABLE ELECTRODE, AND ELECTRIC
DOUBLE LAYER CAPACITOR**REQUEST FOR PRIORITY**ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the Applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-223680	July 25, 2000

The certified copy(ies) of the corresponding Convention Application:

is submitted herewith.

will be submitted prior to payment of the Final Fee.

was filed in prior U.S. Application Serial Number _____, filed _____.

was submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____.

Receipt of the certified copy by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) _____ were filed in prior application Serial No. _____
_____ filed _____; and

(B) Application Serial No.(s):

are submitted herewith.

will be submitted prior to payment of the Final Fee.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No.: 24,618

Frederick D. Vastine, Ph.D.
Registration No.: 27,013



22850

TEL: 703-413-3000
FAX: 703-413-2220

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO
09/911483
07/25/01


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号

Application Number:

特願2000-223680

出願人

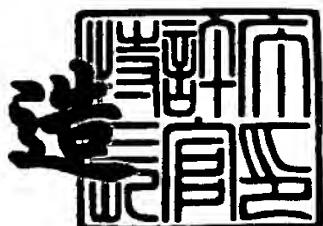
Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年 6月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕



出証番号 出証特2001-3055288

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00123NP00

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/08

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

【氏名】 須郷 望

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

【氏名】 岩崎 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

【氏名】 上原 剛毅

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用活性炭、その製造方法及び分極性電極

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉体状の等方性ピッチ又は塊状の等方性ピッチを粉碎した粉体状の等方性ピッチを原料とする比表面積600～4000m²/gの電気二重層キャパシタ用活性炭。

【請求項2】 該粉体の平均粒径が400μm以下である請求項1記載の電気二重層キャパシタ用活性炭。

【請求項3】 粉体状の等方性ピッチ又は塊状の等方性ピッチを粉碎した粉体状の等方性ピッチを部分酸化して不融化し、薬剤で賦活する、又は不融化した後、熱処理し、薬剤で賦活する電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法。

【請求項4】 該薬剤が、アルカリ金属元素を構成の一部とする薬剤である請求項3記載の活性炭の製造方法。

【請求項5】 該薬剤が、アルカリ金属水酸化物である請求項3又は4記載の活性炭の製造方法。

【請求項6】 該薬剤の使用量が、賦活前の不融化した等方性ピッチ1重量部に対して、1.2～2.4重量部である請求項3～5いずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項7】 該賦活の温度が600～900℃である請求項3～6いずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項8】 請求項1又は2記載の活性炭と、バインダー、導電性フィラー及び溶剤を混合して製造した分極性電極。

【請求項9】 該分極性電極がペースト状である請求項8記載の分極性電極

【請求項10】 該分極性電極がシート状である請求項8記載の分極性電極

【請求項11】 本質的に、一対の分極性電極と各分極性電極に設けられた集電部材と電解液から構成される電気二重層キャパシタにおいて、該分極性電極の少なくとも一方が請求項9又は10に記載の分極性電極である電気二重層キャ

パシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粉体状の等方性ピッチを原料とする電気二重層キャパシタ用活性炭、その製造方法及び分極性電極に関する。本発明による活性炭を、ペースト状又はシート状の分極性電極に作製し、集電部材及び電解液と組み合わせることによって、大きな静電容量を示すキャパシタを構成することができる。

【0002】

【従来の技術】

近年、バックアップ電源、補助電源などとして電気二重層キャパシタが注目を集めしており、活性炭の電気二重層キャパシタ用の電極としての性能に着目した開発が広くなされている。一般的に、活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、電気デバイス電極用途などの需要も急成長している。さらに、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型化に加え、モーター等の補助電源に使われるような大容量製品の開発なども行われている。

【0003】

固体電極と電解質溶液のように、異なる二層が接触すると、その界面にプラス・マイナスの電荷がきわめて短い距離を介して配列分布する。電極間に電圧が印可され、電極が電荷を帯びている場合、電解質溶液では電荷を補償するためにイオンが配列する。このような配列分布層が電気二重層であり、電気二重層の形成に伴って生じる電極界面の容量を利用するデバイスが電気二重層キャパシタである。

【0004】

これまで、電気二重層キャパシタ（コンデンサ）として、シリンダー型、積層型、コイン型構造のものが知られている。コイン型構造の電気二重層キャパシタを模式的に示した概略図を図1に示す。図1において、1及び2はアルミメッキなどで構成される集電部材、3及び4は分極性電極、5はポリプロピレン不織

布などで構成されるセパレーター、6はポリプロピレンなど素材で構成されるガスケット、7はステンレス製のケースである。1及び2はそれぞれ分極性電極3及び4に接触して各分極性電極に対する集電部材となると共に外部回路に対する接続端子を兼ねることができる。このように、電気二重層キャパシタは、ケースの中に粉体や纖維状の活性炭を用いた一対の分極性電極とその間に多孔質でイオン通過性のセパレーターを有している。そして、分極性電極及びセパレーターは電解質溶液で濡れた構造をしている。また、必要に応じて集電部材が分極性電極とケースの間に挿入あるいは電極に溶着されており、ケースは電解質溶液が漏れないように上蓋と下ケースとの間が封止材で封口されている。

【0005】

電気二重層キャパシタは、一般に電池と比較して瞬時充放電特性に優れ、繰り返し充放電特性の劣化が少なく、充放電時に充放電過電圧がないため、電気回路が簡単になるなどの特徴を有する。また、残存容量がわかりやすく、広範囲の耐久温度特性を有している。このような電気二重層キャパシタは、マイコンやICのメモリ、タイマー部、その他制御機能部のバックアップ電源、電気機器の電源、停電時電源、車載バッテリー等の用途が検討されており、一部実用化されている。そして、電気二重層キャパシタへの要求としては、軽量・コンパクト化、すなわち、単位体積当たり、および単位重量当たりの電気二重層容量の向上が求められている。

【0006】

電気二重層キャパシタの静電容量を向上させるには、構成部材の検討が重要である。例えば構成部材の一つである分極性電極用材料については、大きな比表面積を有すること、嵩比重が大きいこと、電気化学的に不活性なこと、抵抗が小さいこと、などが重要であり、このような条件を満たす材料として活性炭が適していること、そして、このような活性炭材料としては、木粉などの植物性材料を炭化賦活して得られる粉末活性炭などが挙げられることが、シーエムシー出版「大容量キャパシタ技術と材料」（1998年10月26日第1刷発行）p. 68に記載されている。

【0007】

上記と材料を異にする活性炭として、特開平11-135380号公報に、石油ピッチより抽出されるメソフェーズ相を冷却、固化したメソフェーズ樹脂を用いた活性炭の製造方法、及び該活性炭を用いた分極性電極並びに電気二重層キャパシタが開示されている。

【0008】

また、特開平10-199767号公報には、石油コークスまたは石炭ピッチコークスからなる素材を不活性ガス雰囲気下で炭化処理した後、アルカリ金属水酸化物で賦活処理することによって、静電容量の高い電気二重層キャパシタ用炭素材とする方法が提案されている。

【0009】

しかしながら、これらの公報に開示された活性炭は、非等方性のピッチ、すなわちメソフェーズピッチを用いた活性炭であり、このような活性炭を製造するには、メソフェーズを抽出する工程や不活性ガス下での炭化処理工程が必要となり、煩雑な処理を必要とするため、必ずしも工業的に有利な方法であるとは言い難い。

【0010】

電気二重層キャパシタの電極に用いる活性炭の静電容量は、比表面積に比例するといわれており、静電容量を増大させるために比表面積を増大することに注力して開発されてきたのも事実である。しかしながら、近年の研究では、静電容量を高めるためには、比表面積以外の要因の検討も重要であることが「電気化学」vol. 59, No. 7 (1991) などに示唆されている。そのためには、単に比表面積を向上させるだけでなく、用いる原料や製造条件の検討が重要となつて来る。

【0011】

一方、活性炭の原料として、等方性のピッチを使用することも特開平11-293527号公報に開示されている。該公報には、光学的等方性ピッチ系不融化繊維を平均粒径5μm～50μmに粉碎し、アルカリ賦活処理して得られた活性炭素繊維を使用して静電容量の大きな電気二重層キャパシタを構成することが記載されている。しかしながら、この公報に開示された電気二重層キャパシタにお

いて、分極性電極として使用される活性炭を得るには、纖維化する工程が必須であり、煩雑な処理を必要とするため、製造コストが高くなる。したがって、必ずしも工業的に有利な方法であるとは言い難い。また、纖維は異方性形状を有するため加工性に劣ることがある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の第1の目的は、大きな静電容量を与える電気二重層キャパシタ用活性炭と、纖維化を必要とせず、煩雑な処理も要しない電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法を提供することにあり、本発明の第2の目的は、このような活性炭を用いて作製した分極性電極及び電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意検討し、等方性ピッチを原料とする活性炭であって、纖維化を要しない粉体状の活性炭を原料とすることによって、上記目的を達成することができることを見出し、本発明に至った。すなわち本発明は、粉体状の等方性ピッチ又は塊状の等方性ピッチを粉碎した粉体状の等方性ピッチを原料とする比表面積 $600\sim4000\text{m}^2/\text{g}$ の電気二重層キャパシタ用活性炭である。

【0014】

本発明のもう一つの発明は、粉体状の等方性ピッチ又は塊状の等方性ピッチを粉碎した粉体状の等方性ピッチを部分酸化して不融化し、薬剤で賦活する、又は不融化した後、熱処理し、薬剤で賦活する電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法である。

【0015】

本発明のさらにもう一つ発明は、上記した活性炭と、バインダー、導電性フィラー及び溶剤を混合して製造される分極性電極である。

【0016】

本発明のさらにもう一つの発明は、本質的に、一対の分極性電極と各分極性電極に設けられた集電部材と電解液から構成される電気二重層キャパシタにおいて

、該分極性電極の少なくとも一方が上記した分極性電極である電気二重層キャパシタである。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の電気二重層キャパシタにおいては、炭素材料として粉体状の等方性ピッチを使用する必要がある。このような等方性ピッチは、例えば、石油コークスまたは石炭ピッチコークスから得ることができる。

【0018】

等方性ピッチを製造するには、コールタールピッチや石油の分解残渣油を350～500℃でメソフェーズの小球体が生成するまで加熱処理した後、溶剤を用いてメソフェーズを含む溶剤不溶成分を抽出除去し、更に350～500℃で加熱処理する方法や、ニトロ化合物を軟化点上昇剤ないし重合促進剤として用いる方法やタールやピッチ等に重合促進剤としてニトロ化合物を添加して、酸素またはオゾンを含有する気体を吹き込みつつ100～400℃で加熱処理する方法などによることができる。工程の簡素化の観点からは、石炭ピッチコークスまたは石油コークスに酸素を含むガスを導入しながら、必要に応じて重合促進剤などを加え、加熱処理するのが好ましい。

【0019】

本発明の最大の特徴は、等方性ピッチとして粉体状のピッチを使用する必要がある。ピッチを粉体状とするには、ノズルを通す、又は塊状で取り出し粉碎するなどの方法によればよい。このような粉体状の等方性ピッチを使用することにより、工程は簡略化され、製造コストが低減化される。また、得られる活性炭は、高い静電容量を発現する。粉体の平均粒径は、あまり大きいと、賦活の際、等方性ピッチ粉体内部の部分酸化されていない部分の融解によって、工程通過性が低下する場合があるので、400μm以下、更に好ましくは200μm以下の粒径とするのがよい。塊状に取り出して粉体形状にする場合、不融化前、熱処理前、賦活前、賦活後のいずれにおいて実施してもよいが、上記観点から、不融化前に実施するのが好ましい。

【0020】

本発明において、粉体状の等方性ピッチは、賦活処理に付す前に、表面を部分酸化し、不融化することによって、粒体間の融着を防ぐことができ、更には高い高静電容量を発現することができるので、このような不融化を行うのが好ましい。不融化の手法としては、特に限定されるものではなく、例えば、酸素を含有するガスの存在下で加温する手法が挙げられる。不融化条件は、必要とする酸素導入量、等方性ピッチ量、酸素ガスの分圧比、ガス流量、温度などによって左右されるが、通常は、空気などの酸素を含有するガスの存在下で、800℃以下、より好ましくは、300℃～600℃の温度範囲まで昇温し、5分間～15時間程度保持することによって達成される。酸素ガスの分圧比等の条件にもよるが、600℃を超えると不融化後の収率が低くなることがある。

【0021】

不融化した等方性ピッチは、そのまま賦活してもよく、また、揮発性分を除去するため、あるいは体積当たりの容量向上を目的とし、賦活前に不活性ガス雰囲気下で、600℃～1000℃の範囲で加温による熱処理を行ってもよい。

【0022】

賦活手法としては、水蒸気、炭酸ガス、大気、あるいはLPGなどの燃焼ガス、あるいはこれらの混合ガス等の酸化性ガスで賦活を行う手法や、塩化亜鉛、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、リン酸、塩化カルシウム、硫酸カリウム、硫酸などの薬剤を添加して賦活する手法が挙げられる。

【0023】

本発明において、比表面積があまり小さいと賦活が不十分となり、その結果静電容量は小さくなり、また、あまり大きいと過賦活となり、体積当たりの容量が小さくなるので、活性炭の比表面積は600～4000m²/g、好ましくは、700～3000m²/gとするのが適当である。ここで言う比表面積とは、窒素吸着によるBET法により測定した値である。

【0024】

酸性ガスを用いて賦活する場合、好ましい賦活条件としては、用いる酸性ガス種やその分圧比などにもよるが、例えば、酸性ガス雰囲気下、500℃～1000℃で1時間～8時間程度加熱する条件が挙げられる。賦活温度が500℃未満

である場合、芳香環化が不十分なためと推測される導電性不足によって、実質的に取り出せる静電容量が低くなることがあり、一方、賦活温度を1000℃より高温にすると、賦活の制御が難しく、均質な活性炭が得られないことがある。

【0025】

薬剤による賦活手法としては、前記したように、塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化マグネシウムのような金属塩化物、リン酸、硫酸、塩酸のような鉱酸類、硫酸水素カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウム、磷酸二水素ナトリウム、磷酸二水素カリウム、磷酸二水素アンモニウム、磷酸水素カリウム、磷酸水素ナトリウム、磷酸水素アンモニウムなどの鉱酸水素塩、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、磷酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸アンモニウムなどの塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような炭酸塩、硫化カリウム、チオシアン酸カリウム、水酸化カリウム、や水酸化ナトリウムなどによる賦活手法が挙げられる。

【0026】

薬剤による賦活を実施する場合の賦活条件は、使用する賦活剤種などによって異なるが、例えば、不活性ガス雰囲気下、薬剤を等方性ピッチに対して、0.5重量部から5.0重量部程度加え、400℃～850℃に加温し、1時間～6時間程度保持する条件が挙げられる。

【0027】

本発明において、薬剤として、アルカリ金属元素を構成の一部とする薬剤を使用すると、高静電容量を発現するので好ましい。このような薬剤として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物を用いるとさらに好ましい。特に、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムが好ましい。賦活薬剤の添加方法は、固体のまま活性炭と混合しても、水溶液にして活性炭に添加、混合しても構わない。水溶液として、添加する場合、十分に水分を除去する時間を与えることによって、固体を投入混合する場合と同等の効果を発現できることは言うまでもない。

【0028】

アルカリ金属水酸化物の量は等方性ピッチに対して、1.2～2.4倍重量部

が好ましい。1. 2倍重量部より少ないと、賦活の進行が遅くなる傾向があり、賦活に長時間を要することがあり、また、3. 0重量部より多い場合は、過賦活状態になりやすいため、活性炭の嵩密度が小さくなり、体積当たりの静電容量が小さくなる傾向にある。

【0029】

賦活温度は、あまり低いと賦活の進行が遅くなり、賦活時間が長時間必要となり、またあまり高いと、形成される細孔の孔径が電気二重層キャパシタの分極性電極として用いるには過大になるので、600℃～900℃が好ましく、より好ましくは、600℃～850℃である。

【0030】

賦活最中、水酸化カリウムが溶解している間、積極的に混合することが好ましく、このような操作を行うことにより、活性炭の賦活度合いが均一化され、静電容量が低下するのを防ぐことができる。賦活温度を保持する時間は20時間以下、好ましくは10時間以下とする。

【0031】

また本発明において、賦活は不活性气体気流下、あるいは水蒸気ガスを含む不活性气体気流下が好ましく、より好ましくは、不活性气体気流下で実施する。不活性气体気流下で賦活を行うことにより、燃焼等の反応の併発や爆発などを防ぐことができ、安全上からも好ましい。

【0032】

得られた活性炭は炭酸ガスや、水蒸気ガスを含む炭酸ガスや不活性ガスを導入後、水洗浄、酸洗浄、アルカリ洗浄、粉碎、造粒、乾燥などの精製工程や二次加工工程に供することができる。このようにして得た粉体状の活性炭は、カーボンブラックのような導電性材料、バインダー、溶剤または分散剤と混合し、ペースト状にした後、集電体に塗布して分極性電極としたり、あるいはシート状に成形して分極性電極として使用される。

【0033】

バインダーとしては、ポリビニリデンフロライド、テトラフロロエチレン、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、イ

ソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。バインダーは粉体で添加してもよく、エマルジョン状態で添加してもよい。

【0034】

本発明に使用する電解質の溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -バレロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルフォキシド、ジエチルスルフォキシドなどのスルフォキシド類、ジメチルフォルムアミド、ジエチルフォルムアミドなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルスルホラン、スルホランなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、一種または二種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0035】

これらの有機溶媒に溶解させる電解質としては、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフロロボレート、トリメチルエチルテトラフロロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフロロボレート、ジエチルジエチルアンモニウムテトラフロロボレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムテトラフロロボレート、N,N-テトラメチレンピロリジニウムテトラフロロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフロロボレートのようなアンモニウムテトラフロロボレート類、テトラエチルアンモニウムパークロレート、テトラメチルアンモニウムパークロレート、テトラプロピルアンモニウムパークロレート、テトラブチルアンモニウムパークロレート、トリメチルエチルパークロレート、トリエチルメチルアンモニウムパークロレート、ジエチルジエチルアンモニウムパークロレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムパークロレート、N,N-テトラメ

チレンピロリジニウムパークロレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムパークロレートのようなアンモニウム過塩素酸塩類、テトラエチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラプロピルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラブチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、トリメチルエチルヘキサフロロホスフェート、トリエチルメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、ジエチルジエチルアンモニウムヘキサフロロホスフェートのようなアンモニウムヘキサフロロホスフェート類などが挙げられる。

【0036】

電解質の濃度としては、0.5モル／リットル (M/L) ~ 5M/L が好ましい。特に好ましくは 1M/L ~ 2.5M/L である。電解質濃度が 0.5M/L より低い場合は静電容量が低下することがある。

【0037】

本発明の活性炭は、バインダー及び導電性フィラーを溶剤に溶解し、公知の方法により、ペースト状又はシート状にして分極性電極として使用することができる。かかる一対の分極性電極と各分極性電極に設けられた集電部材と電解液から電気二重層キャパシタを構成し、該分極性電極の少なくとも一方に上記ペースト状又はシート状にした本発明の分極性電極を使用することができる。電気二重層キャパシタの一例の概略は前述した図1と同様である。図2は本発明の電気二重層キャパシタの別の例であり、9は圧力調製バネ、10はステンレス製の押え板である。以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0038】

【実施例】

実施例 1

石炭ピッチから得られた酸素濃度 1.5% の等方性ピッチを不融化し、粉碎することによって平均粒径が $15 \mu m$ の等方性ピッチ粉体を得た。該不融化後の等方性ピッチ粉体 (酸素濃度 3.0%) 6g と水酸化カリウム 12g を内径 50mm のハステロイ製筒型反応管に入れ、窒素 300 ミリリットル (mL) / 分の気

流下、200℃から700℃まで3時間30分かけて昇温後、その温度を1時間保持することにより賦活を行った。なお、炉温が350℃に達してから20分間攪拌を行った。賦活後冷却し、炭酸ガスを導入した。

【0039】

次いで、純水を入れた洗気瓶に炭酸ガスを通流し、この水蒸気を含んだ炭酸ガスを反応管に導入した。水洗と0.1Nの塩酸水溶液での洗浄後、更に水洗を繰り返すことによって、金属分を除去した。その後、熱風乾燥機および真空乾燥機で乾燥することによって活性炭を得た。活性炭の比表面積をBET法により測定したところ、 $1660\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0040】

この活性炭に、重量比でテトラフロロエチレン（三井・デュポンケミカルズ社製、テフロン6J）10%、導電性フィラー（電気化学社製デンカブラック）9%を加え、混練、シート化した後、打ち抜き、直径11mmの円形の分極性電極を得た。更に真空乾燥後、露点-80℃以下グローブボックス内に移行し、以後のセル作製に關わる作業をグローブボックス内で実施した。電極内の厚みと重量を測定し、電極密度とした。

【0041】

電解液には1M/Lのテトラエチルアンモニウムテトラフロロボレートのプロピレンカーボネート溶液を使用し、分極性電極を真空下、30分間電解液に含浸した。セパレーターには直径13mmに打ち抜いたガラスフィルター（ADVANTEC社製、商品名GB100R）を使用し、更に集電部材として直径11mmに打ち抜いた厚み50μmのアルミメッシュ（サンク株式会社製04）を使用し、これらの材料を用いて図2の如くキャパシタを組み立てた。作製したキャパシタを用いて充電電圧2.5V、充電電流4mAで充電後、1mAになるまで2.5Vの定電圧で補充電を行った後、2mAの定電流で放電を繰り返し、1.2-1.0Vの傾きから静電容量を求めた。結果を表1に示す。

【0042】

実施例2

200℃より800℃まで3時間かけて昇温後、1時間保持した以外は実施例

1と同様の方法で活性炭を調製した。電極密度、静電容量、比表面積の結果を表1に示した。

【0043】

実施例3

水酸化カリウムの使用量を9g（光学的等方性ピッチに対して1.5倍等量）とする以外は実施例1と同様の方法で活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0044】

実施例4

200℃より600℃まで2時間かけて昇温後、6時間保持した以外は実施例1と同様の方法で活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0045】

実施例5

不融化後の光学的等方性ピッチ6.0gを石英ボードに乗せ、直径4cmの管状反応炉に導入し、300mL/分の窒素気流下、800℃まで4時間かけて昇温し2時間保持した。その後、冷却することによって、熱処理した光学的等方性ピッチを得た（収率：79%）。賦活は実施例1と同様に行い、活性炭を得た。結果を表1に示す。

【0046】

実施例6

未不融化の等方性ピッチ（酸素濃度：1.5%）を用いた以外は実施例1と同様の方法で活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0047】

実施例7

賦活剤として水酸化ナトリウム16.5g（活性炭の2.75倍）を用いて、200℃から600℃まで3時間かけて昇温後、5時間保持した以外は、実施例1と同様の方法で活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0048】

実施例8

不融化後の等方性ピッチ（酸素濃度7.1%）5gを石英ボードに乗せ、直径

4 cmの管状反応炉に導入し、水蒸気及び窒素を各々25℃換算で0.15mL/分、100mL/分になるように調製した混合ガス気流下、850℃で4時間保持した。冷却後、水洗、次いで乾燥することによって、活性炭を得た。結果を表1に示す。

【0049】

比較例1

炭化したヤシガラ10gを石英ボードに乗せ、直径4cmの管状反応炉に導入し、水蒸気ガス分圧比が0.67になるよう調製した窒素混合ガス気流下、700℃で1時間保持した。冷却後、水洗、次いで乾燥することによって、活性炭を得た。結果を表1に示す。この結果から、実施例1～9の活性炭の静電容量は、比較例1のヤシガラ系活性炭よりも高い静電容量を有することが明らかである。

【0050】

【表1】

	原料	賦活温度	保持時間	賦活手法	KOH/C 賦活剤量	賦活率 (%)	電極密度 (g/cm ³)	電極密度当た りの静電容量 (F/cc)	電極密度当た りの静電容量 (F/g)	比表面積 (m ² /g)
実施例1	等方性ピッチ	700℃	1時間	KOH賦活	2倍等量	78	0.53	19.9	37.5	2100
実施例2	等方性ピッチ	800℃	1時間	KOH賦活	2倍等量	75	0.52	17.2	33.3	2300
実施例3	等方性ピッチ	700℃	1時間	KOH賦活	1.5等量	77	0.59	18.5	31.4	1550
実施例4	等方性ピッチ	600℃	6時間	KOH賦活	2倍等量	82	0.58	17.3	29.8	1620
実施例5	等方性ピッチ1)	700℃	1時間	KOH賦活	2倍等量	79	0.90	22.2	24.6	1410
実施例6	等方性ピッチ2)	700℃	1時間	KOH賦活	2倍等量	70	0.53	17.3	32.4	1900
実施例7	等方性ピッチ	600℃	5時間	NaOH賦活	2.75倍等量	78	0.58	18.9	32.6	1780
実施例8	等方性ピッチ	850℃	6時間	水蒸気	-	32	0.82	12.5	15.2	1550
比較例1	ヤシガラ	700℃	1時間	水蒸気	-	76	0.93	0.4	0.43	540

1) 焼成工程あり、2) 未熟化

【0051】

【発明の効果】

本発明により、粉体状の等方性ピッチを原料とする電気二重層キャパシタ用活性炭及びその製造方法を提供することができる。本発明による活性炭を、ベースト状又はシート状の分極性電極に作製し、集電部材及び電解液と組み合わせることにより、大きな静電容量を示すキャパシタを構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の活性炭をキャパシタの電極に適用した一例を示す概略図である。

【図2】

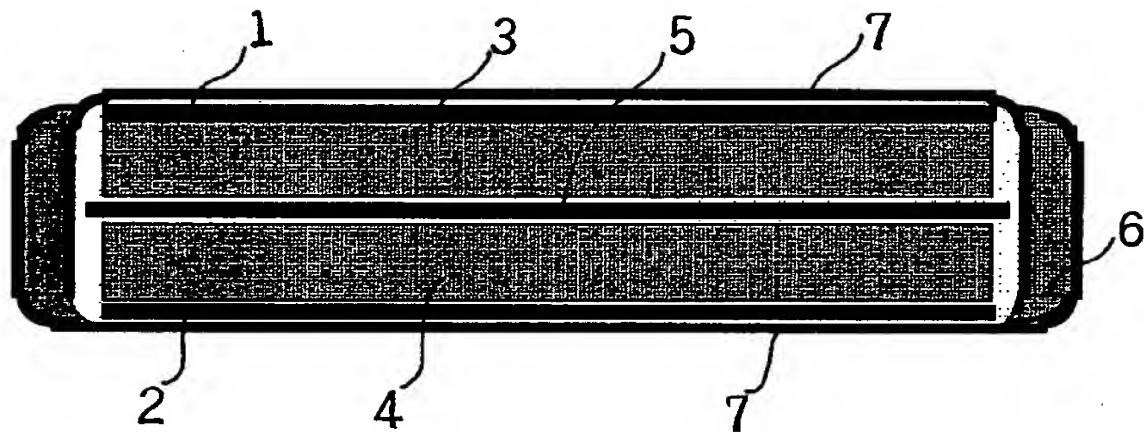
本発明の活性炭をキャパシタの電極に適用した別の例を示す概略図である。

【符号の説明】

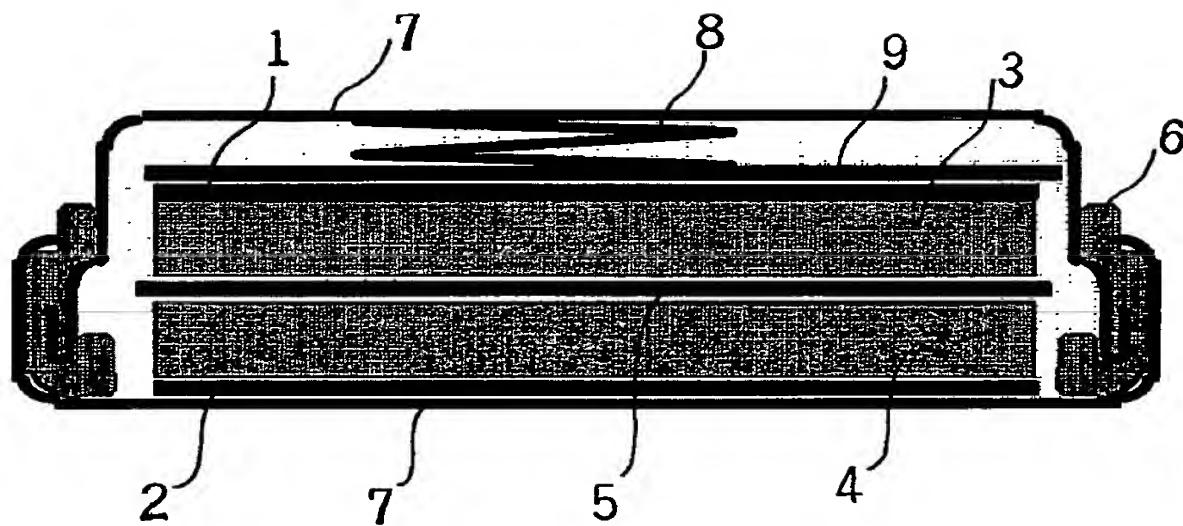
- 1 集電部材
- 2 集電部材
- 3 分極性電極
- 4 分極性電極
- 5 セパレーター
- 6 ガスケット
- 7 ケース
- 8 圧力調整バネ
- 9 押え板

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粉体状の等方性ピッチを原料とする静電容量の大きな電気二重層キャパシタ用活性炭、その製造方法及び分極性電極を提供すること。

【解決手段】 粉体状の等方性ピッチ又は塊状の等方性ピッチを粉碎した粉体状の等方性ピッチを原料とする比表面積 $600\sim4000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭により上記課題を達成することができ、このような活性炭は、粉体状の等方性ピッチ又は塊状の等方性ピッチを粉碎した粉体状の等方性ピッチを部分酸化して不融化し、薬剤で賦活する、又は不融化した後、熱処理し、薬剤で賦活する電気二重層キャパシタ用活性炭等方性ピッチを粉碎後、表面を部分酸化することによって不融化した炭素材料を薬剤で賦活することによって得ることができる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

【変更理由】 新規登録

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名 株式会社クラレ